云 南 植 物 研 究 7(2):225—231, 1985
Acta Botanica Yunnanica

裂果薯的化学成分研究——皂甙甲和乙

邱芳龙 周 俊 濮全龙
(中国科学院昆明植物研究所) (广西中医药研究所)

摘要 从裂果薯(*Tacca plantaginea* Drenth)中分离到甲、乙、丙三个甾体化合物。化物合甲和乙，经光谱解析和化学分析鉴定为两个新甾体皂甙。其中裂果薯皂甙甲(Ⅱ)为一个糖连接方式上不常见的皂甙(约茂皂甙元-3-O-β-D-吡喃葡萄糖(1→2)〔α-L-吡喃鼠李糖(1→3)〕〔α-L-吡喃鼠李糖(1→4)〕-β-D-吡喃葡萄糖甙)；裂果薯皂甙乙(Ⅲ)(约茂皂甙元-3-O-α-L-吡喃鼠李糖(1—2)〔α-L-吡喃鼠李糖(1→3)〕-β-D-吡喃葡萄糖甙)。丙为豆甾醇甙。

关键词 裂果薯；裂果薯皂甙甲；裂果薯皂甙乙

前文我们报道了滇产箭根薯的皂甙研究[2]。本文报告我们对同属植物裂果薯的甾体皂甙部分的化学研究结果。

裂果薯(*Tacca plantaginea* (Hance) Drenth)别名：水田七、水萝卜。是广西民间常用草药，主治胃溃疡、消化道溃疡、肠炎、肺结核、咽痛、牙痛及刀伤出血等。唐世蓉等[4]首先从该植物分离到约茂皂甙元(yamogenin)和β-谷甾醇。

我们将裂果薯的甲醇粗提物直接经硅胶柱多次层析得裂果薯皂甙甲(Ⅱ)和乙(Ⅲ)。

裂果薯皂甙甲mp 295—300°C, IR：3400, 1640, 1020—1060, 980, 910>885, 835 cm^{-1}(示25S螺甾)。^1H NMR：(δ,ppm) 0.83(3H, s, 18-CH_3), 1.05(3H, s, 19-CH_3), 1.09(3H, d, J=7, 27-CH_3), 1.15(3H, d, J=7, 21—CH_3), 5.07(br, s, Rha-C_1-H), 5.78(2H, m, C_6-H)。经盐酸甲醇水解，水层经PC和GC显示有鼠李糖和葡萄糖存在。皂甙元与已知约茂皂甙元(Ⅰ)的TLC及熔点一致[3]。(Ⅱ)全甲基化物的MS, m/e 189,219和全乙酰化物的m/e 273, 331示有末端鼠李糖和末端葡萄糖存在。(Ⅱ)全乙酰化物 m/e 561 又示有内侧葡萄糖存在[8]。(Ⅱ)的^{13}C NMR提示有二分子鼠李糖和二分子葡萄糖。以上数据，可以否定(Ⅱ)中糖的连接方式以直链方式与甙元相连。因有内侧葡萄糖存在，从而推定(Ⅱ)糖是以支链相互连接。既然(Ⅱ)中糖是以支链存在的，那么糖的连接方式，可能在内侧葡萄糖的C_2、C_3、C_4和C_6位上，分别与末端鼠李糖和葡萄糖相连。在(Ⅱ)的^{13}C NMR，有δ62.6的化学位移值，又可排除内侧葡萄糖的C_6位上连接糖。这样仅有内侧葡萄糖的C_2、C_3和C_4位与末端鼠李糖及末端葡萄糖相连的可能性。因为还有一分子鼠李

本文于1984年12月19日收到。

糖靠以上数据，未能确定它在整个配糖体中所在的位置，所以我们把（Ⅱ）经酸部分水解，得到（Ⅳ）、（Ⅴ）和（Ⅵ）次甙（见图）进一步鉴定。

Ⅰ R=H

Ⅳ

Ⅴ

Ⅲ

Ⅵ

Ⅱ

次甙（Ⅵ），经酸水解，水层经PC示有葡萄糖存在。（Ⅵ）全乙酰化物的 m/e 331 和744 M^+ 及^{13}C NMR均证明次甙（Ⅵ）是单分子葡萄糖甙。从而也进一步推证（Ⅱ）中有一分子葡萄糖直接与甙元相连，属内侧葡萄糖。

次甙（Ⅴ），经酸水解，水层经PC示有葡萄糖和鼠李糖。（Ⅴ）全乙酰化物的m/e 273仅示有末端鼠李糖存在，而（Ⅴ）的^{13}C NMR示有两分子糖存在。已知一分子葡萄糖属于内侧，另一分子末端鼠李糖，参照文献[1、9、7]可以认为是连在内侧葡萄糖的C_4

位上（见图）。

次甙（Ⅳ），经酸水解，水层经PC示有葡萄糖和鼠李糖。（Ⅳ）全乙酰化物，m/e 273仅示有末端鼠李糖存在，而无末端葡萄糖的碎片。^{13}C NMR示有两分子鼠李糖存在，根据以上推定，这两分子鼠李糖应属于末端糖。而在（Ⅴ）中已有一分子末端鼠李糖连在内侧葡萄糖的C_4位上，那么在内侧葡萄糖上，还有C_2和C_2位可连接糖。如果另一分子末端鼠李糖是连在内侧葡萄糖的C_2位上，2位碳产生的低场位移效应[7、5、6]，不应超过3—4 ppm。而（Ⅳ）的化学位移值83.2 ppm，已比2位碳增大到7—8 ppm（75.0→83.2 ppm）。（Ⅳ）的^{13}C NMR数据与已报道的C_2和C_4位连接鼠李糖的^{13}C NMR数据差别较大[8、10、11]，从而否定另一分子末端鼠李糖是连在内侧葡萄糖的C_2位上的可能性。由此仅余下内侧葡萄糖的C_3位与末端鼠李糖相连，参阅文献[6]，葡萄糖的3位碳，如果连接糖，产生的低场位移效应，可增大到6—9 ppm。（Ⅳ）的低场位移值5 ppm（78.2→83.2），比较符合这个增大值。同时由于3位碳的β效应，使2位碳向高场位移4.5 ppm（75.0—70.5）。因5位碳的取代基不同，故4位碳的β效应，使5位碳影响甚微，而γ效应，使6位碳向高场位移0.9 ppm（62.7→61.8 ppm）。因此推定（Ⅳ）的两分子末端鼠李糖是分别连在内侧葡萄糖的C_3和C_4位上，比较合理（见图1）。

根据以上裂果薯皂甙甲的全乙酰化物、全甲基化物的质谱m/e 331和219及^{13}C NMR的光谱解析，还有一分子末端葡萄糖，只能连在（Ⅱ）中内侧葡萄糖的C_2位上。其^{13}C NMR的解析也符合皂甙位移效应（glycosidation shifts）[7]和文献报道[6]有关约茂皂甙的^{13}C NMR数据（见表1）。

裂果薯皂甙乙 mp 255—260°C、IR：3400，1640，1020—1065，980，910>885，835 cm^{-1}（示25 S 螺甾）。（Ⅲ）经酸水解，甙元与约茂皂甙元（Ⅰ）的熔点，TLC一致[3]。水层经PC示有鼠李糖和葡萄糖。（Ⅲ）全甲基化物m/e 189和全乙酰化物m/e 273均示有末端鼠李糖存在，而无末端葡萄糖存在。（Ⅲ）经酸部分水解，得次甙与（Ⅵ）的光谱数据均一致。（Ⅲ）的^{13}C NMR数据和前文[1]我们报道的箭根薯皂甙的^{13}C NMR数据几乎重迭，仅因皂甙元C_{27}位构型不同，使裂果薯皂甙乙中约茂皂甙元C_{27}位略高向场位移1—2 ppm。（见图）。

裂果薯皂甙甲和乙是首次从天然产物分离出的二个新甾体皂甙。而皂甙甲（Ⅱ）为一个糖连接方式上不常见的皂甙。其化学结构为（Ⅱ）：(25 S)-螺甾-5-烯-3-β-羟基-β-D-吡喃葡萄糖（1→2）〔α-L-吡喃鼠李糖（1→3）〕〔α-L-吡喃鼠李糖（1→4)〕-β-D-吡喃葡萄糖甙（yamogenin-3-O-β-D-glucopyranosy（1—2）〕〔-α-L-rhamnopyranosy（1—3）〕〔-α-L- rhamnopyranosyl（1—4）〕-β-D-glucopyranoside)。（Ⅲ）：(25 S）-螺甾-5-烯-3-β-羟基-α-L-吡喃鼠李糖（1→2）〔α-L-吡喃鼠李糖（1—3）〕-β-D-吡喃葡萄糖甙（yamogenin-3-α-L-rhamnopyranosy（1—2）〕〔-α-L-rhamnopyranosyl（1—3）〕-β-D-glucopyranoside)。

裂果薯甙丙，经光谱、化学鉴定为：豆甾醇-3-β-羟基-β-D-吡喃葡萄糖甙。

从裂果薯皂甙的研究中，使我们对前文[1]推断的箭根薯科与薯芋科最为接近这一较为合理的分类观点，得到进一步的验证。

表1. 裂果薯皂甙甲、乙及次甙的^{13}C NMR (δ, ppm, C_5D_5N)

Table 1. Lieguonin-A, B and persoponin ^{13}C NMR

	(Ⅰ)	(Ⅱ)	(Ⅳ)	(Ⅴ)	(Ⅵ)
Glu-1	100.0	98.8	99.8	99.7	102.4
2	77.9	76.2	70.5	74.7	75.0
3	87.5	86.0	83.2	77.6	78.2
4	69.8	84.1	80.4	78.3	71.6
5	78.3	76.2	77.0	77.1	77.9
6	62.2	62.6	61.8	62.0	62.7
Glu-					
1	102.4				
2	73.6				
3	78.3				
4	71.3				
5	77.9				
6	62.6				
Rha-					
1	103.0	102.4	101.3	101.2	
2	71.3	72.4	71.0	71.0	
3	72.1	72.6	72.3	71.4	
4	72.5	73.5	72.3	73.0	
5	69.7	69.8	69.5	68.7	
6	18.2	18.3	18.5	18.7	
Rha-					
1	106.1	103.7	105.1		
2	72.5	72.4	71.2		
3	72.1	72.7	72.5		
4	72.5	73.7	72.3		
5	68.6	69.8	68.8		
6	18.5	18.5	18.5		
C—1	37.6	37.0	36.4	36.5	37.4
C—2	30.0	28.5	26.6	26.8	30.1
C—3	78.3	78.3	77.8	78.3	78.3
C—4	38.7	38.2	36.6	36.9	39.2
C—5	140.9	140.7	140.1	140.3	140.9
C—6	121.8	121.8	121.6	121.9	121.5
C—7	32.3	32.3	31.4	31.5	32.1
C—8	31.7	31.6	29.0	29.2	31.6
C—9	50.4	50.3	49.5	49.7	50.3
C—10	37.1	36.9	36.6	36.8	37.0
C—11	21.1	21.3	21.4	21.7	21.1
C—12	40.0	39.8	38.4	38.4	40.0
C—13	40.5	40.4	39.6	39.8	40.4

续表 1

C—14	56.7	56.6	55.8	56.0	56.7
C—15	32.3	32.3	30.9	31.1	32.1
C—16	81.2	81.1	80.4	80.6	81.1
C—17	62.7	62.6	61.5	62.0	62.7
C—18	16.3	16.3	15.4	15.6	16.3
C—19	19.4	19.3	17.6	18.7	19.4
C—20	42.5	41.9	41.6	41.8	42.4
C—21	14.9	14.8	13.9	14.1	14.8
C—22	109.7	109.7	109.0	109.2	109.6
C—23	30.0	31.6	29.0	29.5	30.1
C—24	26.4	26.3	23.4	23.6	26.2
C—25	27.5	27.5	25.6	25.6	27.5
C—26	65.1	64.5	64.4	64.5	65.1
C—27	16.3	16.3	15.4	15.6	16.3

实　验　部　分

微量熔点仪，未校正。核磁共振谱用 WH-90 核磁共振波谱仪。（Ⅳ）和（Ⅴ）用 WP-80核磁仪。溶剂：^{1}H NMR（$CDCl_3$）。红外光谱用 IR-450型光谱仪。质谱用 FINNIGAN-4510。

裂果薯根茎 4 kg，用甲醇回流提取（4 × 4 L）减压回收溶剂。甲醇提取物经石油醚脱脂后，用水溶解，正丁醇提取（4 ×500ml），得正丁醇提取部分140克。正丁醇部分100克经硅胶柱层析，氯仿-甲醇-水（60：30：5）洗脱，得A、B和C三部分。A部分经硅胶柱多次层析，得裂果薯皂甙甲的粗晶，再经 Rp-8 柱甲醇洗脱得（Ⅱ）2.5克。B部分经硅胶柱多次层析，得（Ⅲ）1.2克。C部分经硅胶柱多次层析，得约茂皂甙元，谷甾醇，豆甾醇和豆甾醇甙。

（Ⅱ）白针结晶 mp 295—300°C（MeoH），$[\alpha]_D^{18}$ -168.4（0.10 C_5H_5N）。元素分析（%）：分析值：C 59.68；H 8.31，分子式$C_{51}H_{82}O_{21}\cdot H_2O$。计算值：C 59.40；H 8.01。IR（KBr)和^{1}H NMR（δ，ppm）（见前言）。^{13}C NMR（见表 1）。MS（m/e）：147（鼠李糖），173（葡萄糖），396（414—418），413（约茂皂甙元）。

（Ⅱ）酸水解，100mg（Ⅱ）用 5 %盐酸-50%甲醇水溶液回流 2 小时，常法处理。甙元与已知约茂皂甙元，TLC的Rf值，混合熔点均一致。糖，GC，PC与已知葡萄糖和鼠李糖的 Rf值及保留时间相同。

（Ⅱ）全甲基化。按 Hakomori 法得无定形粉末。IR（nujol）无羟基吸收。MS（m/e）：88，189，219，949。

（Ⅱ）全乙酰化。室温常法，甲醇结晶，mp 225—8 °C。IR（nujol）无羟基吸收。MS（m/e）：139，153，169，213，231，253，273，282，331，397，561。

（Ⅱ）部分水解。1.5克（Ⅱ）用5%盐酸-50%甲醇和1：1的二氧六环，沸腾回流1小时。在室温用5% $NaHCO_3$调到pH＝7，减压浓缩物经硅胶柱和旋转薄层（$CHCl_3$—MeOH）洗脱，得次甙（Ⅳ）60 mg，（Ⅴ）100 mg，（Ⅵ）500mg，约茂皂甙元400 mg。

（Ⅳ）无定形粉末，^{13}C NMR（见表1）。^1H NMR（δ，ppm）0.82（s，19-CH_3），1.09（s，18-CH_3），1.10（d，21-CH_3），1.19（d，27-CH_3），1.76（J＝7 Hz, Rha 6-CH_3），5.01（Rha 1—CH）。全乙酰化物，MS，m/e 273，282，396。

（Ⅴ）无定形粉末，^{13}C NMR（见表1）。^1H NMR（δ，ppm），0.83（s，19-CH_3），1.05（s，18-CH_3），1.12（J＝7 Hz, 21-CH_3），1.19（J＝7 Hz, 27-CH_3），1.76（I＝7.5 Hz，Rha 6-CH_3），5.01（Rha 1—CH）。全乙酰化物，MS（m/e）：111，139，153，169，213，273，282，396。

（Ⅵ）mp 270°C（MeOH）。$[\alpha]_D^{20}$ -96（0.9 $CHCl_3$-MeOH）。^1H NMR（δ，ppm），0.83（s，19-CH_3），0.91（s，18-CH_3），1.04（J＝7 Hz, 21-CH_3），1.12（J＝7Hz, 27-CH_3），5.33（br，Δ^5）。^{13}C NMR（见表1）。MS（m/e）：219，252，266，273，281。（Ⅵ）全乙酰化物，mp 229°C(MeOH)。MS（m/e）：139，169，253，282，331，396，413，685，744 M^+。

（Ⅲ）白针结晶，mp 255—260°C（MeOH）。$[\alpha]_D^{210}$-137.7（0.7 $CHCl_3$-MeOH）。元素分析（%）：分析值，C 61.90；H 8.40，分子式$C_{45}H_{72}O_{16}\cdot H_2O$。计算值：C60.93；H8.41。IR（KBr）(见前言)。^1H NMR（δ，ppm），0.83（s，19-CH_3），1.05（s，18-CH_3），1.09（J＝7 Hz, 21-CH_3），1.15（J＝7 Hz，27-CH_3），4.95（br. Rha 1—CH），5.78（m，6-CH）。MS（m/e）：147，173，282，396，414。

（Ⅲ）酸水解，100 mg用5%盐酸-50%甲醇水溶液回流1小时，常法处理。甙元与已知约茂皂甙元TLC的Rf值、混合熔点均一致。糖、PC与已知葡萄糖和鼠李糖的Rf值相同。

（Ⅲ）全甲基化，按Hakomori法得无定形粉末。IR（nujol）无羟基吸收。MS（m/e）：88，189，253，361，379，414，465，567，585，615，774，980 M^+。

（Ⅲ）全乙酰化，室温常法。mp 212—214°C（MeOH）IR（nujol）无羟基吸收。MS（m/e）：111，139，153，171，213，253，273，282，397，413，439，459，519，547，624，641，670，711，791。

（Ⅲ）部分水解。500 mg用2%盐酸-50%甲醇，在水浴上回流30分钟，常法处理，经硅胶柱分到（Ⅵ）100 mg，约茂皂甙元50 mg。

致谢：本室仪器组进行元素分析、核磁共振、质谱和红外光谱测定，均此致谢。

参 考 文 献

〔1〕 刘承来、陈延镛、葛绍彬、李伯刚，1983：薯蓣属植物化学成分的研究。药学学报。18：597。

〔2〕 周 俊等，1983：滇产箭根薯的化学成分研究。植物学报。25：568。

〔3〕 周 俊，1965：滇产植物的皂素成分研究Ⅱ.药学通报。17：175。

〔4〕 唐世蓉、庞自洁、吴余芳，1980：南京中山植物园研究论文集。江苏科学技术出版社，南京，122页。

〔5〕 Hirai, Y.,T. Konishi, S.˙Sanada, Y. Ida, J. Shoji, 1982: Studies on the constituents of *Aspidistra elatior* Blume on the steroids of the underound part. *Chem. Pharm. Bull.* 30:3476.

〔6〕 Hung-Wen Liu and Koji Nakanishi., 1982: The structures of balanitins, potent Molluscicides isolated from Balanites aegyptiaca, *Tetrahedron*, 38:513.

〔7〕 Kasai, R.,M. Suzuo, J. I. Asakawa, O. Tanaka, 1977: Carbon-13-chemical shifts of isoprenoid -β-D-Glucopyranosides and -β-D-mannosides. Stereochemical influnces of aglycone alcohols. *Tetrahedron Lett.* 2 :175.

〔8〕 Komori, T.,Y. Ida, Y. Mutou, K. Miyahara, 1975: Mass spectra of spirostanol and furostanol glycosides, *Biomedical Mass Spectromery*, 2 : 65—77.

〔9〕 Nohara, T.,F. Kumanoto, K. Miyahara, T. Kawasaki, 1975: steroid saponins of aerial parts of *Paris tetraphylla* A. Gray. and of underground parts of *Trillium tschoroskii* Maxim. *Chem. Pharm. Bull.* 23:1158.

〔10〕 Nohara, T.,H. Yabuta, M. Suenobu, R. Hida, K. Miyahara, 1973: Steroid glycosides in *Paris polyphylla* Sm. *Chem. Pharm. Bull.* 21:1240.

〔11〕 Saijo, R.,C. Fuke, K. Murakami, T. Nohara, T. Tomimatsu, 1983: Two steroidal glycosides aculea tiside A and B from *Solanum aculeatissimum*. *Phytochemistry*, 22:773.

TWO NEW STEOIDAL SAPONINS FROM TACCA PLANTAGINEA ROOT

Qiu Fanglong and Zhou Jun

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*)

Pu Quanlong

(*Guangxi Institute of Chinese medicine*)

Abstract Two new sterodal saponins (Lieguonin-A and Lieguonin-B) isolated from root of *Tacca plantaginea* (Hance) Deenth were characterized as yamogenin-3-O-β-D-glucopyranosyl (1→2)〕〔-α-L-rhamnopyranosyl (1→3)〕〔-α-L-rhamnopyranosyl (1→4)〕〔-β-D-glucopyranoside and yamogenin-3-O-α-L-rhamnopyranosyl (1→2)〕〔-α-L-rhamnopyranosyl (1→3)〕〔-β-D-glucopyranoside on basis of chemical and ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, MS, IR spectral data.

Key words *Tacca plantaginea*; Lieguonin-A; Lieguonin-B